

СТАНОВИЩЕ

От чл.кор. проф. дхн Иван Пожарлиев.

относно: Защита на дисертацията на Мирослав Георгиев Дангалов за придобиване степента д-р, озаглавена „Синтез и изследване на молекулната структура и динамика на паладиеви комплекси на азот-хетероциклени карбени“.

Г-н Дангалов е покрил всички изисквания в подготовката си за допускане на защита. Резултати от дисертация са описани в четири публикации: две от които са излезли от печат съответно в *J. Photochem. & Photo Biology* и *J.Organometal. Chem.* , а останалите две са предадени за печат в *J.Organometal. Chem.* и *J. Mol. Struct.*

Основната цел е да се получат прекурсори на карбени, които да се използват като лиганди в паладиеви комплекси – карбените дават по-здрави комплекси от фосфините и могат да имат предимства при катализатори на реакции на кръстосано купелуване като тази на Suzuki–Miyaura. Получени са нови производни на 1,8-нафталимида, до карбени се стига като към нафталимидовото ядро се изгражда имидазолов пръстен. За целта в нафталиמידите се вкарват съседни аминоксиграни, които с реактиви като ортоетилформиат сключват имидазолов пръстен. Кватернизирани на единия азот и третирани с база дава карбен при 2-С на имидазола. В случая, обаче, карбенът бързо се превръща в съответния димер и не може да се изолира. Проблемът е преодолян чрез получаване карбена *in situ* в присъствие на подходящ паладиев или платинов комплекс. При такива условия карбена замества лиганд от паладакомплекса. Така са получени 14 комплекса, които се различават по металния атом – паладий или платина, съдържат по един карбенов лиганд с различни втори лиганди о-толилфосфини, алилови лиганди, бензилдиметиламин, пиридин. Два комплекса са само с два карбенови лиганда. Изпробвана е каталитичната активност на два комплекса с различни карбени в кръстосаното купелуване на *p*-метоксифенил бромид с фенилборонова киселина и са получени високо добиви.

Впечатление правят синтезите със силно запречени заместители като фенил с две *ortho* изопропилни групи. Очевидно, намерението е при образуване на стереомери да се постигне селективност. Общото впечатление на качеството на синтетичната работа, както в чисто органичната част, така и на комплексите е отлично.

Значима част на дисертацията е посветена на спектралните свойства на получените органични съединения - UV-Vis абсорбция и флуоресценция. Търсена е връзката между строежа и тези свойства. Интерпретациите са подкрепени с теоретични изчисления. Комплексите са флуксионални, т.е. представляват смес от конформери в динамично равновесие. Молекулната динамика на превръщанията им е изследвана на ниво, което е възможно заради наличния 600 MHz ЯМР прибор и изключителната експертиза в научния ръководител в тази област. Използвани са всички възможности на съвременния ЯМР с висока разделителна способност за отнасяне конформерите в комплексите и са

определени енергичните параметри на обменните процеси чрез опити при променлива температура. Отнасянето на сигналите на конформерите са подкрепени с DFT изчисления.

С горното кратко формулиране на резултатите искам да подчертая, че г-н Дангалов с участието си в тези изследванията безспорно е придобил опит в следните области: органичен синтез, синтеза на метални комплекси и приложението им като катализатори, абсорбционна и флуоресцентна спектроскопия, динамичен ЯМР, с което е напълно изпълнена на високо ниво образователната цел на дисертацията.

По обем и значение резултатите описани в дисертацията дори надхвърлят обичайните изисквания за докторска дисертация. Актуални са поради перспективността на получените паладиеви и платинови комплекси като катализатори във важни реакции – като реакцията на Сузуки (Нобелова награда 2010 г.), намираща вече и индустриално приложение.

Изложеното обосновава положителното ми становище за присъждане докторска степен на г-н Мирослав Георгиев Дангалов.

с. Ковачевица, 05 юли 2016 г.

Подпис:

чл.кор. Иван Пожарлиев

Някои стилови забележки.

1. Автореферат стр. 2. Повтарят се акроними на кирилица и латиница напр. ДМСО и DMSO. Редното е за едно нещо да има едно означение (аз предпочитам латиницата за по-добра комуникация с външния свят.)
2. Автореф, стр. 25, 7 ред отдолу. Както в този случай на някои места не е спазен пълният член. Според мен вината не е на автора, отличник на Пловдивската математическа гимназия, а на институции като Института по българистика на БАН, които отказват да въведат разумно решение на това абсурдно правило чуждо на аналитичната природа на българския език (липса на падежи) .